

Item N on PTO 892. ~~1/16/06~~

PAT-NO: JP411171699A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11171699 A

TITLE: GROWTH OF GALLIUM NITRIDE PHOSPHIDE SINGLE CRYSTAL

PUBN-DATE: June 29, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YOSHIDA, KIYOTERU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE	N/A

APPL-NO: JP09345632

APPL-DATE: December 16, 1997

INT-CL (IPC): C30B029/40, C30B027/02 , H01L021/208

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for growing a GaNP single crystal, capable of growing the GaNP single crystal having a high quality and suitable for growth substrates.

SOLUTION: This method for growing a GaNP single crystal by a liquid- sealing pulling method comprises charging a Ga raw material 11 into a crucible 2, charging an N raw material 13 and a P raw material 14 into reservoirs 4a, 4b, respectively, heating the Ga raw material 11 at

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-171699

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 3 0 B 29/40

5 0 1

C 3 0 B 29/40

5 0 1 A

27/02

27/02

H 0 1 L 21/208

H 0 1 L 21/208

P

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平9-345632

(22)出願日

平成9年(1997)12月16日

(71)出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 吉田 清輝

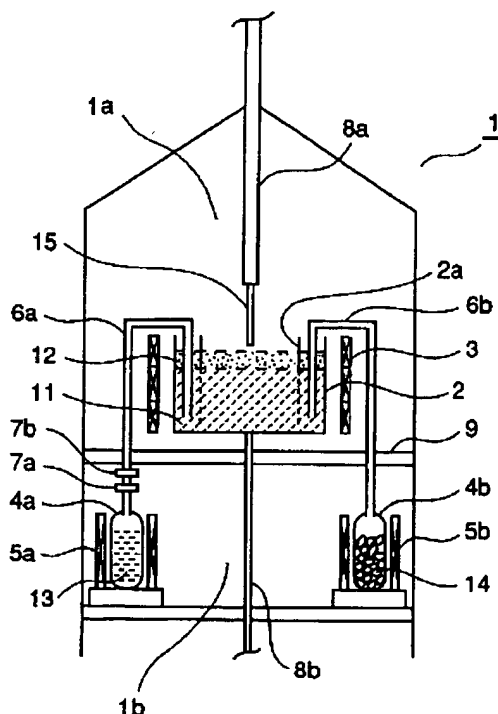
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(54)【発明の名称】 GaNP単結晶成長方法

(57)【要約】

【課題】 成長用基板に適する高品質なGaNP単結晶を成長させることができるGaNP結晶成長方法を提供する。

【解決手段】 液体封止引き上げ法によるGaNP単結晶成長方法であって、Ga原料11を坩堝2に入れ、N原料13およびP原料14をそれぞれのリザーバ4a、4bに入れ、150気圧以上のN₂ガス雰囲気中で、Ga原料11を1700℃以上に加熱し、前記坩堝2を10～25rpmの回転速度で回転させながら、圧力を制御しながらN原料13およびP原料14をGa原料11中に溶け込ませて、所望の組成を有するGaNP融液を合成し、次いで、単結晶の種結晶15を前記GaNP融液に浸した後、GaNP融液から種結晶15を引き上げることにより、GaNP単結晶を成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体封止引き上げ法によるGaNP単結晶成長方法であって、Ga原料を坩堝に入れ、N原料およびP原料をそれぞれのリザーバに入れ、150気圧以上のN₂ガス雰囲気中で、Ga原料を1700℃以上に加熱し、前記坩堝を10～25rpmの回転速度で回転させながら、圧力を制御しながらN原料およびP原料をGa原料中に溶け込ませて、所望の組成を有するGaNP融液を合成し、次いで、単結晶の種結晶を前記GaNP融液に浸した後、GaNP融液から種結晶を引き上げることにより、GaNP単結晶を成長させることを特徴とするGaNP単結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、GaNP単結晶成長方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ワイドバンドギャップ半導体であるGaN系半導体は近年、青色発光素子の材料として非常に注目されている。GaN系半導体を用いて、先ず青色発光ダイオードが開発されたが、次いで高輝度の緑色発光ダイオードも開発されており、GaN系発光ダイオードは組成を変えることにより、現在、青のほか、緑、黄色の発光までを実現している。発光素子を得るためのGaN系の結晶成長は、通常、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)により、高温に加熱した基板に行っている。この基板には、大口径のGaN系単結晶を未だ成長させることができないため、GaN系とは異なる熱に強い基板(例えばサファイア)を用いている。

【0003】例えば青色発光素子を作製する場合、サファイア基板を用い、原料としてトリメチルガリウム、アンモニア、トリメチルインジウム、トリメチルアルミニウムを用い、ドーパントとして、シラン(n型)、シクロペンタジエニールMg(p型)などを用いる。そして、先ずGaNバッファ層を基板上に形成した後、n型GaN、n型AlGaN、ノンドープInGaNを形成し、次いでp型AlGaN、p型GaNを順次形成する。その後、ドライエッチングでエッチング処理してパターンニングした後、n型電極材としてTi/Al、p型電極材としてAu/Niなどの金属を蒸着する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、従来のGaN系の結晶成長は異種基板上に行っているため、格子不整合により、成長した結晶には多数の欠陥が存在し、高品質なエピタキシャル膜が得られないという問題があった。格子不整合の問題を解決するためには、単結晶基板を作製しなければならないが、大口径の単結晶を得る方法は未だ知られていない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点を解

決すべくなされたもので、液体封止引き上げ法によるGaNP単結晶成長方法であって、Ga原料を坩堝に入れ、N原料およびP原料をそれぞれのリザーバに入れ、150気圧以上のN₂ガス雰囲気中で、Ga原料を1700℃以上に加熱し、前記坩堝を10～25rpmの回転速度で回転させながら、圧力を制御しながらN原料およびP原料をGa原料中に溶け込ませて、所望の組成を有するGaNP融液を合成し、次いで、単結晶の種結晶を前記GaNP融液に浸した後、GaNP融液から種結晶を引き上げることにより、GaNP単結晶を成長させることを特徴とするものである。

【0006】本発明は鋭意、実験的に検討した結果として得られたものである。即ち、液体封止引き上げ法により、上述の条件で所望の組成を有するGaNP融液を合成し、次いで、該GaNP融液に浸した単結晶からなる種結晶を引き上げることにより、高品質で、大口径の単結晶を所望の組成で成長させることができる。ここで、N₂ガス雰囲気を150気圧以上にする理由は、NをGa原料中に閉じ込めて、抜けるのを防ぐためである。また、Ga原料を1700℃以上に加熱する理由は、1700℃よりも低いと、GaP(融点:1467℃)がリッチになり、所望の組成のGaNP融液が得られないからである。さらに、坩堝の回転数を10～25rpmに限定した理由は、回転数が10rpmよりも遅いと、坩堝中のGa原料の温度分布が不均一になるためであり、回転数が25rpmよりも速いと、GaNP融液に偏析が生じるためである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明にかかるGaNP結晶成長方法の一実施形態に用いた液体封止引き上げ装置の説明図である。この引き上げ装置1は隔壁9により、上部室1aと下部室1bに分割され、坩堝2が収容される上部室1aは200気圧程度まで加圧可能になっている。

【0008】本装置を用いて、先ず単結晶の種結晶を以下の手順で作製した。即ち、

1) PbN製の坩堝2にGa原料11を入れ、融液からの解離蒸発をおさえる目的でGa原料11をB₂O₃12で覆う。坩堝2は外側が縦方向に3分割されたカーボン製のヒーター3で覆われており、内部にPbN製の円筒2a(下部に多数の小穴が開いている)が設けられている。また、坩堝2は下軸8bで支持され、回転可能になっている。また、5族原料として、リザーバ4aに液体原料であるアンモニア13を、リザーバ4bに固体原料である赤燐14を入れる。リザーバ4a、4bはヒーター5a、5bで覆われている。リザーバ4a、4bからは、5族原料を輸送するためのセラミック製の輸送管6a、6bが坩堝2のGa原料11中に差し込まれるように配管されている。

3

【0009】2) 次いで、5族の原料を供給しない状態で、Ga原料11の入った坩堝2を600℃まで加熱し、B₂O₃ 12を溶かす。その後、坩堝温度を1700℃まで上げ、5族原料をGaメルトのなかに供給し、Ga_xN_{1-x} P_{1-x}の融液を合成する。この際、坩堝2は10～15rpmの速度で回転させておく。また、600℃から加熱していく過程で、徐々にN₂ガスで加圧し、最終的にGa_xN_{1-x} P_{1-x}を合成する際には、上部空間1a内のN₂ガス圧力を150気圧にする。リザーバ4aからの5族原料であるアンモニアガスの供給は、リザーバ4aの温度をヒーター5aで35℃にして、蒸気圧を約10気圧程度にし、ストップバルブ7aを開けて、ニードルバルブ7bで流量を5～10sccm程度にコントロールして行う。また、リザーバ4bからのPガスの供給は、リザーバ4bの加熱温度をヒーター5bで調節して、0.5～1気圧程度にして行う。Ga_xN_{1-x} P_{1-x}の組成は、供給するアンモニアとPの分圧の割合を変えることにより調整することができる。

【0010】3) Ga_xN_{1-x} P_{1-x}の融液を合成後、ヒーター3の温度を制御して、坩堝2を下方より徐々に冷却してGa_xN_{1-x} P_{1-x}の多結晶を析出させる。

【0011】4) 多結晶が析出したところで、坩堝2を冷却してGa_xN_{1-x} P_{1-x}の多結晶を取り出す。この多結晶より単結晶部分を切り出すと、5mm角、長さ5cm程度の大きさの単結晶が得られる。この単結晶を種結晶として用いる。

【0012】5) 上記種結晶15を上軸8aに取り付け、改めてGa原料11とB₂O₃ 12を坩堝2に入れて、上述の条件でGa_xN_{1-x} P_{1-x}の融液を合成する。この融液を合成後、種結晶15を融液に浸し、融液の表面温度を5～10℃下げて種付けした後、種結晶15を5～10rpmで回転させながら、5～10mm/hの引き上げ速度で結晶の引き上げを行う。なお、引き上げ中、Ga_xN_{1-x} P_{1-x}融液内に5族原料をリザーバ3a、3bから常に供給し、融液の組成が途中で変わることなく、一定の組成を保つようにする。本実施形態により、直径30mm～50mm、厚さ10～30mmの高品質

4

なGa_xN_{1-x} P_{1-x}単結晶を引き上げることができた。

【0013】上記実施形態においては、N源にはアンモニアを用いたが、ジメチルヒドラジン、モノメチルヒドラジンなどのヒドラジンガスを用いても良い。また、種結晶を切り出すための多結晶は、予め所望の組成になるようにGaP及びGaNの多結晶を坩堝に入れておいて溶融、合成してもよい。さらに、この多結晶の溶融、合成は、上述の合成方法とは限らず、横型のブリッジマン装置などを用いても良い。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、成長用基板に適する高品質なGaN P単結晶を成長させることができるという優れた効果があり、高品質の可視発光用の基板材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるGaN P単結晶成長方法の一実施形態に用いた液体封止引き上げ装置の説明図である。

【符号の説明】

1	引き上げ装置
1 a	上部室
1 b	下部室
2	坩堝
2 a	円筒
3、5 a、5 b	ヒーター
4 a、4 b	リザーバ
6 a、6 b	輸送管
7 a	ストップバルブ
7 b	ニードルバルブ
8 a	上軸
8 b	下軸
9	隔壁
11	Ga原料
12	B ₂ O ₃
13	アンモニア
14	赤燐
15	種結晶

【図1】

